Einwirkung der Aldehyde auf die Amide.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in den Naturwissenschaften

unter dem Præsidium

von

Dr. **Adolf Strecker,**
o. ö. Prof. der Chemie an der Universität Tübingen

vorgelegt von

Ludwig Medicus
aus Bergzabern.

Tübingen, 1870.
Druck von Heinrich Laupp.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Strecker ausgeführt, dem ich hiemit für Seine gütige Unterstützung meinen besten Dank ausspreche.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550006_0081

In einer kurzen Mittheilung [1]) „Ueber eine Reihe neuer Verbindungen der Aldehyde mit neutralen Amiden“ gab Herr Professor Strecker an, dass sich nach einigen damals im hiesigen Laboratorium angestellten Untersuchungen die Aldehyde, wie mit den basischen Amiden, so auch mit den neutralen Amiden der Säureradicale (unter Austreten von Wasser) zu krystallinischen Körpern vereinigen. Er gab als allgemeine Bildungsgleichung dieser Körper:

$$X.COH + 2\,(Y.NH_2) - H_2O = X.CH\begin{cases}NH.Y\\NH.Y\end{cases}$$

wobei COH den allen Aldehyden gemeinsamen Theil und X den in den verschiedenen Aldehyden wechselnden Theil darstellt, während $Y.NH_2$ die allgemeine Formel der primären Monamide ist.

Von den dieser allgemeinen Formel $X.CH\begin{cases}NH.Y\\NH.Y\end{cases}$ entsprechenden Verbindungen sind bis jetzt im hiesigen Laboratorium dargestellt und beschrieben worden: von Herrn Professor Strecker [2]) das Benzylendibutyrimid $C_6H_5.CH\begin{cases}NH.CO.C_3H_7\\NH.CO.C_3H_7\end{cases}$, von Dr. Roth [3])

1) Zeitschr. Chem. 1868, 650.

2) und 3) Inauguraldissertation von Dr. Roth.

das Benzylendiacetimid $C_6H_5 . CH\begin{cases}NH . CO . CH_3\\NH . CO . CH_3\end{cases}$

und das Benzylendibenzimid $C_6H_5.CH\begin{cases}NH.CO.C_6H_5\\NH.CO.C_6H_5\end{cases}$

endlich durch Dr. Schuster[1]) die Verbindungen des Anisylaldehyds mit Acetamid und Benzamid:

$CH_3 . O . C_6H_4 . CH\begin{cases}NH . CO . CH_3\\NH . CO . CH_3\end{cases}$ und $CH_3 . O . C_6H_4 . CH\begin{cases}NH . CO . C_6H_5\\NH . CO . C_6H_5\end{cases}$.

H. Schiff[2]) gibt dagegen in seiner Abhandlung „über die Aldehydderivate einiger Amide“ Folgendes an: „Aldehyde wirken auf Säureamide nicht ein. Man kann Benzamid mit Bittermandelöl oder mit Oenanthal auf 150—160° erhitzen, ohne dass Einwirkung stattfände. Es bildet sich höchstens etwas Benzonitril. Dieser Mangel jeglicher Reaction erklärt sich wohl durch die ähnliche Function des Sauerstoffs im Amide und im Aldehyd, wie sich dieselbe z. B. in den Formeln:

$C_6H_5 . CO . NH_2$ und $C_6H_5 . CO . H$

ausspricht. Der Wasserstoff der Gruppe NH_2 wirft sich hier zunächst auf den ihm benachbarten Sauerstoff und es bildet sich Nitril.“

Für substituirte Amide nimmt er jedoch ebenfalls obigen Verlauf der Einwirkung an, wie er angibt, dass sich bei Einwirkung des Oenanthals auf Benzanilid zuerst Septenbenzanilid $\begin{matrix}C_7H_5O . N . C_6H_5\\C_7H_5O . N . C_6H_5\end{matrix}\Big\}C_7H_{14}$ bilde:

1) Inauguraldissertation.

2) Ann. Ch. Pharm. CXLVIII, 330.

$$2\,(C_7H_5O\,.\,NH\,.\,C_6H_5) + C_7H_{14}O = H_2O + \begin{matrix} C_7H_5O\,.\,N\,.\,C_6H_5 \\ C_7H_5O\,.\,N\,.\,C_6H_5 \end{matrix}\Big\} C_7H_{14},$$

welches dann durch die Einwirkung eines zweiten Moleculs Oenanthal unter Bildung von Benzoeanhydrid und Diseptendiphenamid zerlegt werde:

$$\begin{matrix} C_7H_5O\,.\,N\,.\,C_6H_5 \\ C_7H_5O\,.\,N\,.\,C_6H_5 \end{matrix}\Big\} C_7H_{14} + C_7H_{14}O =$$

$$(C_7H_5O)_2\,.\,O + N_2\Big\{\begin{matrix} 2\,C_7H_{14} \\ 2\,C_6H_5 \end{matrix}.$$

Diese entgegengesetzten Angaben Schiff's sind nun, was wenigstens die Einwirkung von Bittermandelöl auf Benzamid betrifft, durch die angeführte Untersuchung Dr. Roth's bereits widerlegt. Es war also für die Aldehyde der aromatischen Reihe die Angabe des Herrn Prof. Strecker erwiesen. Für die Aldehyde aus der Reihe der Fettkörper konnte es jedoch nach der Angabe Schiff's, dass Oenanthal auf Benzamid nicht wirke, und beim Mangel beweisender Gegenversuche noch zweifelhaft erscheinen, ob auch sie sich mit primären Monamiden unter Austreten von Wasser vereinigen würden.

In Folge einer unter Anleitung Herrn Prof. Strecker's angestellten Untersuchung über die Einwirkung des Oenanthals auf Benzamid und Nitrobenzamid bin ich in der Lage, die Angaben Schiff's auch hierüber zu widerlegen. Es verbindet sich auch das Oenanthal mit Benzamid und Nitrobenzamid unter Wasseraustritt zu krystallisirten, wohlcharacterisirten Verbindungen, die den andern, auf gleiche Weise erhaltenen völlig analog sind.

Es ist somit die Reaction:

$$X . COH + 2 (Y . NH_2) - H_2O = X . CH\begin{cases} NH . Y \\ NH . Y \end{cases}$$

als allgemein für die Einwirkung der Aldehyde auf die primären Monamide gültig erwiesen. Es war dies eigentlich auch nicht anders zu erwarten, wenn man bedenkt, dass bei dieser Einwirkung hauptsächlich der allen Aldehyden gemeinsame Rest COH in Betracht kommt, während die Natur des Restes X jedenfalls weniger von Belang ist.

Einwirkung von Oenanthal auf Benzamid.

Das verwendete Oenanthal wurde durch Destillation des Ricinusöls erhalten, wobei es durchaus unnöthig ist, das Oel mit Sand zu mengen; die Destillation geht ganz ruhig vor sich, bis gegen Ende der Retorteninhalt zu steigen und sich aufzublähen beginnt, worauf man die Destillation unterbricht. Der Inhalt der Vorlage wird zur Abscheidung des Oenanthals mit saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt, und die so erhaltene Verbindung dieser beiden Körper, das saure schwefligsaure Natron-Oenanthal durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt. Man befreit die Krystalle hierauf durch Schütteln mit Aether von Acroleïn, das ihnen sehr hartnäckig anhaftet, und unterwirft dann die Verbindung, nach dem Verdunsten des Aethers, der Destillation mit einer concentrirten wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron. Man erhält in der Vorlage zwei Schichten: die obere ist Oenanthal, die untere Wasser; sie werden durch einen Scheidetrichter getrennt.

Das Benzamid war aus Benzoylchlorid und Ammoniak nach der gewöhnlichen Methode dargestellt.

Es wurden nun in eine Retorte 2 Mol. Benzamid auf 1 Mol. Oenanthal gebracht, und dieselben bei aufgerichtetem Retortenhalse über freiem Feuer erhitzt. Mit der Retorte war eine lange Glasröhre verbunden, die als Rückflussapparat dienen sollte. Man hat nicht nöthig, stark zu erhitzen; sowie das Benzamid geschmolzen ist, beginnt die Einwirkung unter Wasseraustritt: biegt man die Rückflussröhre am obern Ende um und legt ein Reagensrohr vor, so kann man das Wasser leicht auffangen.

Man erhitzt so ungefähr 4—5 Stunden, wo die Einwirkung ziemlich beendigt ist; doch erhält man nie die gesuchte Verbindung allein, sondern stets findet man etwas Benzamid und Oenanthal unverbunden wieder vor. Es scheint sich sogar die Menge der unverbundenen Körper bei längerem Erhitzen zu steigern, so dass also wohl gleichzeitig theilweise eine Rückbildung vor sich geht.

Beim Erkalten erstarrt der Retorteninhalt ziemlich vollständig, wenn die Einwirkung nicht zu lange dauerte. Man löst nun in siedendem Alkohol und erhält gleich beim Erkalten die gesuchte Verbindung in weissen, flockigen Massen, die durch öfteres Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol leicht rein erhalten werden können.

Die Einwirkung ging, wie zu erwarten, in der Weise vor sich, dass die 2 Mol. Benzamid sich unter Austritt von 1 Mol. Wasser mit 1 Mol. Oenanthal verbanden.

Man hat also folgende Umsetzungsgleichung:

$C_7H_{14}O + 2\ C_7H_7N_2O = C_{21}H_{26}N_2O_2 + H_2O.$

Oenanthal. Benzamid.

Als Constitutionsformel des erhaltenen Productes ergibt sich also:

$$C_6H_{13} \cdot CH < \begin{matrix} NH\ CO\ C_6H_5 \\ NH\ CO\ C_6H_5' \end{matrix}$$

da dem Oenanthal die Constitution $C_6H_{13} \cdot COH$ und dem Benzamid die Constitution $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$ zukommt.

Die Verbindung kann als Oenanthylidendibenzodiamid bezeichnet werden, also als ein secundäres Diamid, in dem 4 der sechs vertretbaren Wasserstoffatome durch 2 einwerthige und 1 zweiwerthigen Rest vertreten sind, durch 2 Benzoyl und 1 Oenanthyliden.

Nach dieser Formel berechnet sich die procentische Zusammensetzung der erhaltenen Verbindung wie folgt:

C_{21}	=	252	=	74,56
H_{26}	=	26	=	7,69
N_2	=	28	=	8,28
O_2	=	32	=	9,47
		338		100,00

Bei der Verbrennung zur Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes, die der Schwerverbrennlichkeit halber mit chromsaurem Blei- und Kupferoxyd (unter Vorlegung von Kupferdrehspänen) vorgenommen wurde, ergaben 0,3856 Gr. Substanz 1,0573 Gr. Kohlensäure und 0,2864 Gr. Wasser. Diese entsprechen 74,77% Kohlenstoff und 8,11% Wasserstoff.

Bei der Stickstoffbestimmung (mit Natronkalk) er-

gaben 0.4758 Gr. Substanz 0,5981 Gr. Platinsalmiak, entsprechend 7,88% Stickstoff.

Das Resultat ist also:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{21}	=	74,56	74,77
H_{26}	=	7,69	8,11
N_2	=	8,28	7,88
O_2	=	9,47	—

Die Substanz war bei 100° getrocknet; sie enthielt kein Krystallwasser, schien sich jedoch bei dieser Temperatur schon in geringem Maasse zu verflüchtigen.

Das Oenanthylidendibenzodiamid ist in Wasser unlöslich, schwer löslich selbst in siedendem Aether, leicht löslich in siedendem Weingeist. Es scheidet sich beim Erkalten aus den Lösungen in weissen flockig-krystallinischen Massen aus. Es schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung bei 128°. Der Geruch nach Oenanthal haftete ihm hartnäckig an und war selbst durch öfteres Umkrystallisiren nicht vollständig zu entfernen.

Das Oenanthylidendibenzodiamid ist völlig neutral. Es löst sich nicht in Kalilauge und wird selbst von kochender Kalilauge nicht angegriffen; beim Kochen mit Salzsäure zerfällt es leicht durch Wasseraufnahme unter Rückbildung von Oenanthal und Benzamid. Von kalter Salzsäure wird es nicht gelöst.

Einwirkung von Oenanthal auf Nitrobenzamid.

Die Einwirkung des Oenanthals auf Nitrobenzamid verläuft der Einwirkung desselben auf Benzamid ganz

analog; man erhält die entsprechende Nitroverbindung unter Austritt von Wasser nach der Gleichung:

$$C_7H_{14}O + 2\,C_7H_6N_2O_3 = C_{21}H_{24}N_4O_6 + H_2O.$$

Oenanthal. Nitrobenzamid.

Berücksichtigen wir wieder die Constitution des Oenanthals und des Nitrobenzamids, so erhalten wir für die neue Verbindung folgende Constitutionsformel:

$$C_6H_{13} \cdot CH < \begin{matrix} NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{matrix}.$$

Sie wäre hienach als Oenanthylidendimononitrobenzodiamid zu bezeichnen.

Zu ihrer Darstellung wurden 2 Mol. Nitrobenzamid (durch Einwirkung von Nitrobenzoylchlorid auf wässeriges Ammoniak erhalten) mit 1 Mol. Oenanthal erhitzt, wie dies für das Oenanthylidendibenzodiamid näher beschrieben ist. Die Einwirkung geht genau so vor sich, und man erhält ebenfalls aus dem erstarrten Retorteninhalt, durch Auflösen in siedendem Alkohol, das Oenanthylidendimononitrobenzodiamid, das sich beim Erkalten der Lösung in feinen Nädelchen abscheidet. Durch öfteres Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol ist es leicht rein zu erhalten.

Aus der Formel $C_{21}H_{24}N_4O_6$ berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

C_{21}	=	252	=	58,88
H_{24}	=	24	=	5,61
N_4	=	56	=	13,08
O_6	=	96	=	22,43
		428		100,00

Die Krystalle enthielten kein Krystallwasser; doch

schien sich auch diese Verbindung, wie die vorige, bei 100° schon in geringem Maasse zu verflüchtigen.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, wie oben erwähnt vorgenommen, ergab für 0,3832 Gr. Substanz 0,8181 Gr. Kohlensäure und 0,2135 Gr. Wasser. Diese entsprechen 58,23% Kohlenstoff und 6,19% Wasserstoff.

Wir haben also:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{21}	=	58,88	58,23
H_{24}	=	5,61	6,19.
N_4	=	13,08	—
O_6	=	22,43	—

Das Oenanthylidendimononitrobenzodiamid ist, wie das Oenanthylidendibenzodiamid, in Wasser unlöslich; es löst sich schwierig in siedendem Aether, leicht in siedendem Weingeist. Aus diesen Lösungen scheidet es sich beim Erkalten in weissen feinen Nädelchen aus. Es schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt bei 170°; bei raschem Erhitzen zersetzt es sich. Es ist durch Umkrystallisiren leicht geruchlos zu erhalten.

Auch das Oenanthylidendimononitrobenzodiamid ist eine neutrale Verbindung. Es löst sich nicht in Kalilauge; beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird es nicht verändert. In kalter Salzsäure ist es unlöslich, wird jedoch beim Kochen mit Salzsäure sofort zersetzt, in dem es unter Wasseraufnahme wieder in seine Componenten, in Oenanthal und Nitrobenzamid zerfällt, welch' letzteres dann eine weitere Zerlegung erleiden kann.

Reduction des Oenanthylidendimononitrobenzodiamids.

Das Oenanthylidendimononitrobenzodiamid wurde in absolutem Alkohol gelöst, der mit trockenem Ammoniakgas gesättigt war, und in diese Lösung Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Es trat unter Schwefelabscheidung Reduction ein. Nachdem vom Schwefel abfiltrirt war, wurde die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt und so daraus ein Körper gefällt, der ein Gemenge der Nitroverbindung und der gesuchten Amidoverbindung gewesen zu sein scheint, die sich nicht trennen liessen, da sie sich in Beziehung auf Löslichkeit gleich verhalten. Dies Gemenge wurde nochmals der Reduction unterworfen; auch hier konnte die Amidoverbindung noch nicht rein erhalten werden, doch war die Reduction weiter vorgeschritten.

Die Amidoverbindung, das Oenanthylidendimonamidobenzodiamid

$$C_6H_{13} \cdot CH < \begin{matrix} NH\ CO\ C_6H_4NH_2 \\ NH\ CO\ C_6H_4NH_2 \end{matrix} + C_{21}H_{28}N_4O_2$$

würde in 100 Theilen verlangen:

C_{21}	=	252	=	68,48
H_{28}	=	28	=	7,61
N_4	=	56	=	15,22
O_2	=	32	=	8,69
		368		100,00

Bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergaben 0,2102 Gr. Substanz (von der 2. Reduction) 0,5116 Gr. Kohlensäure und 0,1516 Gr. Wasser, entsprechend 66,33% Kohlenstoff und 8,01% Wasserstoff.

0,4765 Substanz (ebenfalls von der 2. Reduction) ergaben 1,1472 Gr. Kohlensäure und 0,3243 Gr. Wasser, entsprechend 65,64% Kohlenstoff und 7,56% Wasserstoff.

Die Resultate sind also:

Amidoverbindung.		Berechn.	Gefunden.		Nitroverbindung. Berechn.	
O_{21}	=	68,48	66,33	65,64	58,88	C_{21}
H_{28}	=	7,61	8,01	7,56	5,61	H_{24}
N_4	=	15,22	—	—	13,08	N_4
O_2	=	8,69	—	—	22,43	O_6
		100,00			100,00	

Aus Mangel an Material musste der Versuch leider hier abgebrochen werden, so dass also das Reductionsproduct nicht in reinem Zustande vorlag. Das Oenanthylidendimonamidobenzodiamid scheint sich jedoch den vorigen ganz analog zu verhalten.

Nachdem nun die Art der Einwirkung der Aldehyde auf die primären Monamide sowohl für die Aldehyde aus der Reihe der aromatischen Substanzen, als auch aus der Reihe der Fettkörper erwiesen war, blieb es noch von Interesse, die Art der Einwirkung der Aldehyde auf die Diamide, und zwar zunächst auf die primären, zu studieren.

Bis jetzt waren auch hier blos die Angaben Schiff's [1]) bekannt, der bemerkt, dass die Einwirkung blos dann stattfinde, wenn in den Amiden bereits

1) In der citirten Abhandlung.

Wasserstoff durch organische Radicale vertreten sei. Er hat auf diese Weise z. B. das Oenanthylidensulfocarbanilid $C_6H_{13} . CH\begin{cases}N . C_6H_5\\N . C_6H_5\end{cases}CS$ dargestellt.

Es war nun a priori anzunehmen, dass sich die primären Diamide den primären Monamiden analog verhalten würden (wie dies auch durch die Untersuchung bewiesen wurde), doch war immerhin noch die Frage nicht beantwortet, ob sich 1 Mol. eines primären Diamids $\overset{\prime\prime}{Y}\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$ mit 1 Mol. Aldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser vereinigen würde zu einer Verbindung $\overset{\prime\prime}{Y}\begin{cases}NH\\NH\end{cases}CH . X$, nach der allgemeinen Gleichung:

$$\overset{\prime\prime}{Y}\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + X . COH - H_2O = \overset{\prime\prime}{Y}\begin{cases}NH\\NH\end{cases}CH . X.$$

Andererseits war auch (der höheren Condensationsproducte nach Art der Schiff'schen condensirten Harnstoffe gar nicht zu gedenken) die Möglichkeit gegeben, dass 2 Mol. $\overset{\prime\prime}{Y}\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$ sich mit 1 Mol. X . COH unter Autritt von 1 Mol. Wasser zu einem Körper

$$\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{Y}\begin{cases}NH_2\\NH\end{cases}\\\overset{\prime\prime}{Y}\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases}\end{matrix}CH . X$$

verbinden würden, nach der Gleichung:

$$2\left(\overset{\prime\prime}{Y}\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}\right) + X . COH - H_2O = \begin{matrix}\overset{\prime\prime}{Y}\begin{cases}NH_2\\NH\end{cases}\\\overset{\prime\prime}{Y}\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases}\end{matrix}CH . X.$$

Aehnliche Körper sind z. B. der Aethylenharnstoff

$$CO\begin{cases}NH_2\\NH\end{cases}C_2H_4 \text{ und der Tolylenharnstoff}$$
$$CO\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases}$$

$$CO\begin{cases}NH_2\\NH\end{cases}C_7H_6.$$
$$CO\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases}$$

Einwirkung von Bittermandelöl auf Oxamid und Oxamethan.

Bittermandelöl wirkt auf Oxamid nicht ein; wenigstens konnte selbst bei mehrstündigem Erhitzen keine Reaction bemerkt werden. Jedoch gelingt es, ein aldehydisches Substitutionsproduct des Oxamids zu erhalten, sobald man Bittermandelöl auf Oxamethan wirken lässt.

Das Oxamethan zersetzt sich hiebei in Oxaläther und Oxamid, und dieses wird dann in statu nascendi leicht vom Bittermandelöl angegriffen. Wir haben hier also folgende 2 Phasen der Reaction:

$$2\left(C_2O_2 < \begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5\end{matrix}\right) = C_2O_2\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + C_2O_2 < \begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$

Oxamethan. Oxamid. Oxaläther.

und

$$C_2O_2 < \begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + C_7H_6O = C_2O_2 < \begin{matrix}NH\\NH\end{matrix} > C_7H_6 + H_2O.$$

Oxamid.

Es bildet sich also hiebei unter Abscheidung von 1 Mol. Wasser aus 1 Mol. Oxamid und 1 Mol. Bittermandelöl 1 Mol. eines substituirten Oxamids, des Benzylidenoxamids; oder allgemein aus 1 Mol. eines

Aldehyds und 1 Mol. eines primären Diamids unter Austritt von 1 Mol. Wasser 1 Mol. eines secundären Diamids, in dem 2 Wasserstoffatome durch einen 2atomigen Säurerest und 2 weitere durch einen 2atomigen Aldehydrest vertreten sind.

Zur Darstellung des Benzylidenoxamids bringt man in eine Retorte mit aufgerichtetem Halse zu 2 Mol. Oxamethan 1 Mol. Bittermandelöl. Man fügt an den Hals noch eine gebogene Röhre an, um das übergehende Wasser etc. auffangen zu können. Man erhitzt nun, zweckmässig im Paraffinbade, 4—5 Stunden lang auf 150^0, wobei ziemlich viel Flüssigkeit übergeht und viel Kohlensäure entweicht. Nach dem Erkalten hat man in der Retorte eine halbfeste Masse, die Oxamid, Oxamethan, Benzylidenoxamid, Bittermandelöl, Oxaläther und eine Base enthält.

Die Vorlage enthält ausser Wasser, Spuren von Oxaläther und Bittermandelöl, noch eine leichte, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit.

Der Retorteninhalt wird am Besten zuerst mit Aether von der Hauptmenge des Bittermandelöls befreit und der Rückstand sodann mit siedendem Alkohol ausgezogen, wobei fast alles Oxamid ungelöst zurückbleibt. Die Lösung wird auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit Aetherweingeist behandelt, wobei Bittermandelöl, Oxamethan und die Base in Lösung gehen, während fast alles Benzylidenoxamid ungelöst zurückbleibt.

Das Benzylidenoxamid konnte durch Umkrystalli- aus Alkohol nicht rein erhalten werden; leicht erhält man es rein durch Umkrystallisiren aus siedendem

Wasser, aus dem es sich beim Erkalten allmälig abscheidet.

Der ätherische und der ätherweingeistige Auszug wurden nun zur Isolirung der darin enthaltenen Base mit Salzsäure gekocht, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und die salzsaure, wässerige Schichte von der überstehenden ätherischen, die wesentlich Bittermandelöl und Oxaläther enthielt, vermittelst eines Scheidetrichters getrennt. Diese wässerig-salzsaure Lösung gab beim Eindampfen Tafeln des vierfach oxalsauren Ammoniaks $C_2O_2\begin{cases}O\,NH_4\\OH\end{cases}$, $C_2O_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2\,H_2O$, während sich gleichzeitig ein brauner harzartiger Körper abschied. Diese beiden wurden durch öfteres Umkrystallisiren möglichst getrennt.

Das vierfach oxalsaure Ammoniak krystallisirte in vierseitigen, wohlausgebildeten Tafeln oder Säulchen, die durch ein wenig der salzsauren Verbindung verunreinigt waren. Es wurde durch alle Reactionen als dieses Salz characterisirt.

Das vierfach oxalsaure Ammoniak enthält (bei 100° getrocknet):

C_4	=	48	= 24,36
H_7	=	7	= 3,55
N	=	14	= 7,11
O_8	=	128	= 64,98
		197	100,00

Ausserdem enthalten die Krystalle 2 Mol. Krystallwasser, entsprechend 15,4%.

Bei der Wasserbestimmung verloren 2,6020 Gr. der Krystalle 0,4762 Gr. Wasser, entsprechend 18,30%.

Bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung lieferten 0,3206 Gr. Substanz (bei 100° getrocknet) 0,2935 Gr. Kohlensäure und 0,1151 Gr. Wasser, entsprechend 24,96% Kohlenstoff und 3,99% Wasserstoff.

Bei der Stickstoffbestimmung (durch Glühen mit Natronkalk) lieferten 0,3418 Gr. Platinsalmiak, entsprechend 7,28% Stickstoff.

Die erhaltenen Zahlen stimmen also, so gut dies für eine nicht ganz reine Substanz möglich ist, mit den für das vierfach oxalsaure Ammoniak berechneten:

	Berechn.	Gefund.
C_4	24,36	24,96
H_7	3,55	3,99
N	7,11	7,28
O_8	64,98	—
	100,00	

Die oben erwähnte harzartige salzsaure Verbindung löste sich sehr leicht in Alkohol auf. Aus dieser Lösung wurde durch wässeriges Ammoniak die freie Base in feinen weissen Nadeln gefällt. Dieselben sind in Aether äusserst leicht löslich, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser. Ihrer geringen Menge wegen konnte diese Base nicht weiter untersucht werden.

Dem Benzylidenoxamid $C_9H_8N_2O_2$ kommt, vermöge seiner Bildung aus Oxamid und Bittermandelöl, die Constitution

$$C_2O_2 < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > C_7H_6$$

zu, die sich noch weiter auflösen lässt in:

$$\begin{matrix} CO - NH \\ | \\ CO - NH \end{matrix} > CH - C_6H_5.$$

Für die Formel $C_9H_8N_2O_2$ berechnet sich die procentische Zusammensetzung:

C_9	=	108	=	61,36
H_8	=	8	=	4,54
N_2	=	28	=	15,91
O_2	=	32	=	18,19
		170	=	100,00

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Resultate.

Bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung mit chromsaurem Blei gaben 0,3582 Gr. Substanz 0,8074 Gr. Kohlensäure und 0,1452 Gr. Wasser, entsprechend 61,47% Kohlenstoff und 4,50% Wasserstoff.

Ferner gaben 0,3273 Gr. Substanz 0,7300 Gr. Kohlensäure und 0,1377 Gr. Wasser, entsprechend 61,47% Kohlenstoff und 4,67% Wasserstoff.

Bei der Stickstoffbestimmung lieferten 0,2353 Gr. Substanz 0,5889 Gr. Platinsalmiak. Diese entsprechen 15,69% Stickstoff.

Wir haben also für die bei 100° getrocknete Substanz:

		Berechnet.	Gefunden.	
C_9	=	61,36	61,47	61,47
H_8	=	4,54	4,50	4,67
N_2	=	15,91	15,69	—
O_2	=	18,19	—	—
		100,00		

Bei der vorhergegangenen Wasserbestimmung verloren 2,4471 Gr. der lufttrockenen Krystalle 0,1296 Gr. Wasser, entsprechend 5,29%.

Für die Formel $C_9H_8N_2O_2 + {}^1/_2\ H_2O$ berechnet sich 4,86% Wasser.

		Berechnet.		Gefunden.
$C_9H_8N_2O_2$	=	176	= 95,14	
${}^1/_2\ H_2O$	=	9	= 4,86	5,29.
		185	100,00	

Das Benzylidenoxamid ist in siedendem Wasser und Alkohol reichlich löslich. Aus Wasser krystallisirt es in spröden glänzenden Blättchen, die ${}^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten und zuweilen lang und federartig verzweigt sind. Aus Alkohol scheidet es sich in seideglänzenden, oft büschelartig gruppirten Nädelchen aus. In Aether ist es nur schwer löslich und krystallisirt daraus ebenfalls in Nädelchen.

In ihrem Verhalten gegen Kalilauge und Salzsäure unterscheidet sich diese Verbindung wesentlich von den beiden früher beschriebenen, was wohl auf der stark sauern Natur der Oxalsäure beruht. Durch kochende Kalilauge wird sie leicht zersetzt, indem sich durch Wasseraufnahme Bittermandelöl und oxalsaures Ammoniak bildet, welch' letzteres wieder durch die Kalilauge zersetzt wird.

Durch Salzsäure wird das Benzylidenoxamid selbst beim Kochen weit langsamer unter Regeneration von Bittermandelöl angegriffen.

Das Benzylidenoxamid beginnt beim Erhitzen über 200° sich allmälig zu zersetzen, und schmilzt erst in höherer Temperatur unter gänzlicher Zersetzung.

Die Untersuchung hat also ergeben, dass sich auch die nicht substituirten, primären Diamide den primären

Monamiden ganz analog verhalten, sowie dass sich hiebei 1 Mol. Diamid mit 1 Mol. Aldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser verbindet.

Wir haben also als allgemeine Umsetzungsgleichungen für Aldehyde und primäre Amide

$$X \,.\, COH + 2\,(Y \,.\, NH_2) - H_2O = X \,.\, CH\begin{cases} NH \,.\, Y \\ NH \,.\, Y \end{cases}$$

und

$$X \,.\, COH + \overset{''}{Y}\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} - H_2O + X \,.\, CH\begin{cases} NH \\ NH \end{cases}\!\!\Big\}\overset{''}{Y}$$

Für die primären Triamide würde demnach die Umsetzungsgleichung wohl lauten:

$$2\,(X.COH) + \overset{'''}{Y}\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \\ NH_2 \end{cases} - 2\,H_2O = \begin{matrix} X \,.\, CH\begin{cases} NH \\ N \end{cases} \\ X \,.\, CH\begin{cases} N \\ NH \end{cases} \end{matrix} \!\!\!> \overset{'''}{Y}$$

Es ist sonach eine ganz allgemeine Eigenschaft der Aldehyde, dass sie sich mit Amiden unter Wasseraustritt zu wohlcharacterisirten, neutralen Verbindungen vereinigen.